

基板に誘起されたペンタセンの新しい結晶構造

A new structure of pentacene induced by interaction with a substrate

産総研¹, 琉球大², 阪大院工³, 学芸大⁴ °白澤 徹郎¹, 柳澤 将², 畑田 真之介³, VOEGELI Wolfgang⁴, 森川 良忠³, 高橋 敏男⁴

AIST¹, Univ. of the Ryukyus², Osaka Univ.³, Tokyo Gakugei Univ.⁴, °Tetsuroh Shirasawa¹, Susumu Yanagisawa², Shin-nosuke Hatada³, Wolfgang Voegeli⁴, Yoshitada Morikawa³, Toshio Takahashi⁴

E-mail: t.shirasawa@aist.go.jp

代表的な有機半導体であるペンタセンには結晶多形があり、成長条件に依存して、単結晶相、バルク相、薄膜相と呼ばれる異なる結晶構造が形成する[1]。これら分子性結晶のバンド構造は、隣り合う分子軌道の重なり方に大きく依存するため、結晶構造に対して敏感に変化する[2]。結晶構造とバンド構造の関係を、特に表面や界面において調べることは、有機半導体エレクトロニクスの基礎に繋がるため重要である。

Bi(0001)表面上に蒸着したペンタセンは、1分子層目から高度な結晶性を持ってエピタキシャル成長することが知られている[3]。この系は、バルク結晶試料においては光電効果による試料帯電のために用いることが困難な、角度分解光電子分光法によるバンド構造の直接観測が可能であり、構造と電子状態の関係を議論できる系として注目を集めてきた[4-6]。しかし、観測された HOMO 由来のバンド構造は、バルク相についての第一原理計算の結果と大きく異なっており、この差違について、計算における分子間相互作用の不適切さや[5]、電子-分子振動相互作用[6]などの観点から議論されてきた。

本研究では、表面 X線回折法による構造解析によって、Bi(0001)上のペンタセン薄膜が、バルク相と同じ格子定数でありながら、異なる分子配向を持つことを明らかにした。この構造について第一原理計算で得られたバンド構造は、角度分解光電子分光法で観察されたバンド構造を良く再現した。この結果は、計算における分子間相互作用が適切であることを示唆している。また、強結合近似によって分子軌道の移動積分値を見積もった結果、2つの主たる値のうち1つはバルク相の値と同様であり、もう1つは単結晶相の値と同様であった。これらの類似点は分子配列の観点から説明された。本研究の結果は、同一の結晶格子の中でも、基板との相互作用などの摂動によって、異なる結晶多形が形成し得ることを示唆している。

[1] A. O. F. Jones, et al., *Adv. Func. Mater.* **26**, 2233 (2016).

[2] H. Yoshida and N. Sato, *Phys. Rev. B* **77**, 235205 (2008).

[3] J. T. Sadowski et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 073109 (2005).

[4] H. Kakuta et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 247601 (2007).

[5] R. C. Hatch, D. L. Huber, and H. Höchst, *Phys. Rev. B* **80**, 081411 (2009).

[6] S. Ciuchi, et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 256401 (2012).